

АРКТИКА И ЕЕ ОСВОЕНИЕ

- octane Gasolines / V.I. Erofeev, A.S. Medvedev, L.M. Koval, I.S. Khomyakov, M.V. Erofeev, V.F. Tarasenko // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2011. – V. 84. – N 10 – P. 1760 – 1766.
11. Erofeev V.I. Conversion of Gas-Condensate Straight-Run Gasolines to High-Octane Gasolines over Zeolite Catalysts Modified with Metal Nanopowders / V.I. Erofeev., A.S. Medvedev, I.S. Khomyakov, E.V. Erofeeva // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – V. 86. – N 7 – P. 979 – 985.
12. Korobitsyna L.L. Physicochemical and catalytic properties of iron-containing Zeolites / L.L. Korobitsyna, L.M. Velichkina, N.V. Antonova, A.V. Vosmerikov, V.I. Erofeev // Russian Journal of Physical Chemistry. – 1997. – V. 71. – N 1. – P. 54 – 57.

СОВМЕСТНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ И ГЕПТАНА НА ZSM-5

О.Д. Кошкина^{1,2}, Л.М. Величина²Научный руководитель доцент Л.М. Величина²¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия²Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия

Совместная переработка газообразных и жидких углеводородов открывает новое направление в процессах производства моторных топлив, которое относится к классу ресурсосберегающих технологий. Данное направление решает важную проблему переработки насыщенных углеводородных газов и является более перспективным по сравнению с прямой переработкой по причине снижения жесткости условий и вовлечению легких алканов в получение жидких бензиновых углеводородов за счет прямого внедрения легких молекул в молекулы продуктов. Процесс снижает интенсивность побочных реакций крекинга и гидрогенолиза алифатических компонентов бензинов при одновременном увеличении селективности целевых реакций [1-2].

Таблица 1

Влияние температуры процесса на состав продуктов превращения пропан-бутановой фракции на ZSM-5

Продукты, %	Исходный пропан- бутан	Температура процесса, °C			
		400	450	500	550
Метан	-	0,7	5,9	11,8	22,3
Этан	2,8	4,0	8,8	14,9	20,8
Этилен	-	0,1	0,5	1,2	2,9
Пропан	75,8	80,4	71,3	62,6	45,4
Пропилен	-	0,2	0,5	1,2	2,0
Изобутан	5,2	5,5	5,0	2,3	1,0
Н-бутан	16,2	7,6	6,0	3,2	1,5
Бутены	-	0,2	0,3	0,4	0,5
Изопентан	-	0,7	0,6	0,2	0,1
Н-пентан	-	0,4	0,3	0,2	0,1
Водород	-	0,1	0,4	1,3	2,1

Целью настоящей работы было изучение условий совместной переработки пропан-бутановой фракции и н-гептана на цеолите ZSM-5. Для проведения исследований методом гидротермального синтеза был получен цеолит структурного

СЕКЦИЯ 10. ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ АРКТИКИ

типа ZSM-5 с силикатным модулем 40. Объем катализатора в реакторе проточной установки был равен 5 см^3 , размер частиц цеолита составлял 0,5-1,0 мм, объемная скорость подачи н-гептана соответствовала 4 ч^{-1} , объемная скорость подачи пропан-бутана составляла 100 ч^{-1} , температура реакции варьировалась в интервале 300-550°C. Результаты исследования каталитической активности цеолита ZSM-5 в процессе превращения пропан-бутановой фракции представлены в таблице 1.

Заметное изменение в составе пропан-бутановой фракции на цеолите ZSM-5 начинается при 400°C и проявляется, главным образом, в уменьшении концентрации н-бутана и его превращении в другие продукты реакции. При температуре реакции 450°C начинаются незначительные превращения пропана и изо-бутана, а доля н-бутана в продуктах снижается почти на 10% масс. по сравнению с исходным газом. При 500 и 550°C все компоненты пропан-бутановой фракции претерпевают существенные изменения, их выход в продуктах реакции, за исключением этана, снижается. Доля этана, а также метана и непредельных газообразных углеводородов, с увеличением температуры процесса повышается, что вызвано значительной интенсификацией реакций термического крекинга и увеличением скорости отрыва и переноса протона в молекулах исходного сырья. Это подтверждает и повышение выхода водорода с увеличением температуры реакции.

При переработке н-гептана на ZSM-5 в газообразных продуктах реакции в интервале температур 300-550°C больше всего образуется нормальных алканов от метана до пентана, максимальная концентрация приходится на пропан (таблица 2). Среди газообразных изоалканов обнаружены изобутан и изопентан, ненасыщенные алканы представлены этиленом, пропиленом и бутенами.

Повышение температуры процесса способствует увеличению выхода н-алканов и алкенов с одновременным снижением доли изоалканов. Совместная конверсия н-гептана и пропан-бутана повышает долю газообразных н-алканов, вероятно, привнесенных пропан-бутановой фракцией сырья. Концентрация изоалканов снижается, а выход алкенов $\text{C}_2\text{-C}_4$ увеличивается по сравнению с газообразными продуктами, полученными при переработке н-гептана.

При температуре 300°C превращается 20% н-гептана, выход жидкости составляет 94%. Увеличение температуры до 550°C приводит к 92% конверсии н-гептана, а выход катализата уменьшается до 17%. Совместная конверсия н-гептана и пропан-бутановой фракции при 300°C приводит к снижению величины конверсии н-гептана до 17%. Повышение температуры реакции до 350°C в случае совместной конверсии не приводит к резкому увеличению доли превратившегося н-гептана, она возрастает до 24%, в то время как в аналогичных реакционных условиях без пропан-бутана конверсия н-гептана достигает 70%.

С увеличением температуры процесса характерно уменьшение концентрации н-алканов, главным образом, за счет конверсии н-гептана, и повышение выхода аренов в катализатах.

Максимальный выход изо- и циклоалканов отмечен при температуре 350°C при использовании в качестве сырья н-гептана и температуре 400°C при конверсии н-гептана с пропан-бутаном. Повышение температуры процесса для обоих видов сырья снижает активность катализатора ZSM-5 в реакциях изомеризации и циклизации, доля алкенов в катализатах незначительна.

Величины конверсии н-гептана при температурах 450-550°C как в чистом виде, так и в смеси с газом, практически одинаковы, а выход жидкой фракции немного выше в случае добавления пропан-бутана в реакционную среду.

Наибольшая разница в количестве образующегося катализата характерна для 350 и 400°C, при использовании пропан-бутана в качестве компонента сырья удалось увеличить выход жидкости для указанных температур на 20 и 7% соответственно.

Селективность образования алканов изостроения максимальна при 300°C, она составляет 29,5% в случае переработки н-гептана и 26,5% при совместной конверсии углеводородного сырья. С повышением температуры реакции селективность по изоалканам для обоих типов сырья снижается, но при использовании смеси н-гептана с пропан-бутаном эта характеристика существенно выше аналогичных значений для н-гептана.

Таблица 2

Влияние температуры процесса на состав продуктов превращения н-гептана и продуктов совместной конверсии пропан-бутановой фракции и н-гептана на ZSM-5

Продукты, %	Температура процесса, °C					
	300	350	400	450	500	550
Сырье: н-гептан						
<i>Газообразные:</i>						
Н-алканы C ₁ -C ₅	68,1	70,7	77,8	83,2	84,2	85,8
Изоалканы C ₄ -C ₅	30,7	28,0	20,7	13,7	12,4	9,9
Алкены C ₂ -C ₄	1,2	1,3	1,5	3,1	3,4	4,3
<i>Жидкие:</i>						
Н-алканы C ₃ -C ₁₂	87,2	47,3	19,2	18,5	14,5	13,1
Изоалканы C ₄ -C ₁₀	5,9	17,4	11,3	7,2	5,7	4,7
Арены C ₆ -C ₁₂	5,0	32,3	67,0	72,3	77,8	79,6
Циклоалканы C ₅ -C ₁₀	0,8	2,6	2,1	1,4	1,3	1,1
Алкены C ₄ -C ₁₀	1,1	0,4	0,4	0,6	0,7	1,5
Конверсия н-гептана, %	20	70	82	89	91	92
Селективность по изоалканам, %	29,5	24,9	13,8	8,1	6,3	5,1
Селективность по аренам, %	25,0	46,1	81,7	81,2	85,5	86,5
Выход катализата, %	94	60	45	20	18	17
Сырье: пропан-бутановая фракция и н-гептан						
<i>Газообразные:</i>						
Н-алканы C ₁ -C ₅	73,6	74,8	75,1	81,1	87,3	87,7
Изоалканы C ₄ -C ₅	24,5	23,1	22,3	15,2	7,9	5,2
Алкены C ₂ -C ₄	1,9	2,1	2,6	3,7	4,8	7,1
<i>Жидкие:</i>						
Н-алканы C ₃ -C ₁₂	90,3	86,2	41,2	12,3	12,0	11,6
Изоалканы C ₄ -C ₁₀	4,5	6,1	14,5	12,6	11,9	11,0
Арены C ₆ -C ₁₂	2,3	5,1	41,0	72,8	73,9	75,5
Циклоалканы C ₅ -C ₁₀	1,3	1,7	2,5	1,5	1,3	1,0
Алкены C ₄ -C ₁₀	1,6	0,9	0,8	0,8	0,9	0,9
Конверсия н-гептана, %	17	24	76	87	89	93
Селективность по изоалканам, %	26,5	25,4	19,1	14,5	13,4	11,8
Селективность по аренам, %	13,5	21,3	54,0	83,7	83,0	81,2
Выход катализата, %	97	80	52	24	21	20

СЕКЦИЯ 10. ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ АРКТИКИ

Селективность по аренам для обоих типов сырья возрастает с увеличением температуры реакции и при превращении н-гептана в интервале 300-400°C значительно превосходит селективность по аренам в этом температурном интервале при совместной переработке н-гептана с пропан-бутаном. При температурах 450-550°C эти различия практически нивелируются.

Таким образом, совместная конверсия смеси пропан-бутана и н-гептана позволяет увеличить выход жидких продуктов реакции – высокооктановых компонентов моторных топлив, повысить в них долю изоалканов и снизить концентрацию аренов, что отвечает современным тенденциям развития нефтепереработки.

Литература

1. Пашков В.В., Голинский Д.В., Удрас И.Е., Паукштис Е.А., Белый А.С. Сопряженная ароматизация смеси бутана и гексана на алюмоплатиновых катализаторах // Нефтехимия. - 2011. - Т. 51. - № 4. - С. 296-302.
2. Пашков В.В., Голинский Д.В., Удрас И.Е., Киреева А.С., Паукштис Е.А., Буяльская К.С., Гуляева Т.И., Белый А.С. Синтез и исследование систем Pt/Al₂O₃, модифицированных элементами III (Ga) и IV (Ge, Ti, Zr) групп, в реакциях совместного превращения пропана и н-гептана // Кинетика и катализ. – 2014. – Т. 55. - № 1. – С. 82-89.
3. Голинский Д.В., Виниченко Н.В., Пашков В.В., Удрас И.Е., Кроль О.В., Талзи В.П., Белый А.С. Неокислительное превращение метана и н-пентана на алюмоплатиновом катализаторе // Кинетика и катализ. – 2016. – Т. 57. - № 4. – С. 508-515.

УВЕЛИЧЕНИЕ ВЫХОДА АРКТИЧЕСКИХ МАСЕЛ ИЗ ГУДРОНА ПРИ МЕХАНИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Лыонг Ван Фо¹, Ю.В. Савиных^{1,2}

Научный руководитель профессор Ю.В. Савиных^{1,2}

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия

²Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия

Сокращение запасов легких нефтей сырья во всем мире предъявляет к предприятиям, осуществляющих нефтепереработку, более жесткие требования по глубине переработки исходной нефти. Известно положительное воздействие на выход светлых фракций из тяжелых нефтяных остатков магнитных полей, СВЧ-воздействия, механоактивации [1, 7].

Целью данной работы являлось исследование возможности увеличения светлых фракций из тяжелого нефтяного остатка – гудрона при последовательном воздействии на его эмульсию ультразвука, кавитации и УФ-облучения.

Приготовление эмульсии. К 600 мл воды добавляли хлорид кальция до концентрации 4%, ПАВ (гексадецилтриметиламмоний бромид) до концентрации 0,7%, соляную кислоту до pH=3 и при температуре 60 °С в ультразвуковом диспергаторе добавляли 60 г гудрона с целью получения 10%-ной эмульсии «гудрон в воде». Диспергирование битума проводили на лабораторной установке Ultrasonic TS-4М мощностью 1 кВт на резонансной частоте 21350 Гц (разработка Института общей и неорганической химии РАН).